

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-355938

(43)Date of publication of application : 10.12.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/32
B01D 69/12
B01D 71/26
B01D 71/52
B01D 71/64
B01D 71/66
B01D 71/68
B32B 5/32
B32B 31/00
H01M 2/16
// H01M 10/40

(21)Application number : 2001-162047

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.05.2001

(72)Inventor : KONO KOICHI
TAKITA KOTARO
YAMADA KAZUHIRO
NOGATA TETSURO

(54) COMPOSITE FILM, ITS MANUFACTURING METHOD, AND SEPARATOR FOR BATTERY USING THE SAME OR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite film which can be used as a high quality separator in which a coating layer itself is not liable to heat melt in a field of a chemical battery such as a lithium cell or the like, and which can be used as a filter not liable to lower a performance even when the film is contacted with a high temperature chemical for a long time even in a field of a separate film, and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The composite film comprises a coating layer made of a porous material (B) of a heat resistant polymer on at least one surface of a polyolefin microporous film (A) in such a manner that a mean pore size of the porous material (B) is larger than a maximum pore size of the microporous film (A). The method for manufacturing the composite film comprises a step of coating a heat resistant polymer substance solution or precursor solution on at least one surface of the film (A), a step of contacting the coating surface with their poor solvent to phase separate the solution, and a step of forming a coating layer made of the porous material (B) of the heat resistant polymer substance by heating and drying the phase separated surface.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-355938
(P2002-355938A)

(43) 公開日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 3 2 B	27/32	B 3 2 B 27/32	Z 4 D 0 0 6
B 0 1 D	69/12	B 0 1 D 69/12	4 F 1 0 0
	71/26	71/26	5 H 0 2 1
	71/52	71/52	5 H 0 2 9
	71/64	71/64	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-162047(P2001-162047)	(71) 出願人	000221827 東燃化学株式会社 東京都港区海岸一丁目16番1号
(22) 出願日	平成13年5月30日 (2001. 5. 30)	(72) 発明者	河野 公一 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404
		(74) 代理人	100106596 弁理士 河俣 健二
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複合膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ又はフィルター

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池など化学電池の分野では、被覆層自身が熱溶融しにくく高品質セパレータとして使用でき、分離膜の分野でも、高温の薬液と長時間接触しても性能が低下しにくい濾過フィルターとして使用できる複合膜及びその製造方法等の提供。

【解決手段】 ポリオレフィン微多孔膜 (A) の少なくとも片面に耐熱性高分子の多孔質体 (B) からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体 (B) の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜 (A) の最大孔径よりも大きいことを特徴とする複合膜、及びポリオレフィン微多孔膜 (A) の少なくとも片面に耐熱性高分子物質溶液又は前駆体溶液を塗布する工程と、該塗布面を、それらの貧溶剤に接触させて相分離させる工程と、該相分離した面を加熱、乾燥させることにより耐熱性高分子物質の多孔質体 (B) からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法等によって提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面に耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体(B)の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜(A)の最大孔径よりも大きいことを特徴とする複合膜。

【請求項2】 耐熱性高分子が、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、及びポリフェニレンスフィドからなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の複合膜。

【請求項3】 膜厚がポリオレフィン微多孔膜(A)の1.01倍〜10倍で、かつ透気度がポリオレフィン微多孔膜(A)の1.01倍〜10倍であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合膜。

【請求項4】 ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子溶液又はその前駆体溶液を塗布する工程と、該塗布面を該高分子又はその前駆体の貧溶剤に接触させることにより相分離させる工程と、該相分離させた面を加熱、乾燥することにより、耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法。

【請求項5】 ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子又はその前駆体、及びそれらの良溶剤と貧溶剤との混合物に溶解した溶液を塗布する工程と、当該塗布面から良溶剤を選択的に蒸発除去させることにより相分離させる工程と、該相分離した面に残留する貧溶剤を除去することにより、耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法。

【請求項6】 ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子溶液、又はその前駆体溶液を塗布する工程と、該塗布面を冷却させることにより相分離させる工程と、該相分離させた面を加熱、乾燥させることにより耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1〜3のいずれかに記載の複合膜を用いてなる電池用セパレータ。

【請求項8】 請求項1〜3のいずれかに記載の複合膜を用いてなるガス分離、液液分離、又は固液分離用のフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複合膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ又はフィルターに関し、さらに詳しくは、リチウム電池のような化学電池の分野では、被覆層自身が熱劣化しにくく商品セパレータとして使用でき、さらに分離膜の分野でも、高温

の薬液と長時間接触しても性能が低下しにくい透過フィルターとして使用することのできる複合膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ又はフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、様々な多孔膜が開発されており、フィルター、電解膜、非水溶媒型電池のセパレータとして使用されている。リチウム二次電池の分野では、反応性の高い活物質を使用しているために、電池あるいは使用機器においては、各種の安全装置が設けられ、外部回路の短絡、過充電等により電池の発熱、発火、あるいは破裂事故等を防止するための一つの手段として、正極と負極を分離するセパレータにおいても、用いられているポリエチレン、ポリプロピレン製の微多孔性膜の孔が、異常時の発熱によって閉塞され、セパレータを通じた電池反応を停止する機能とともに、高温になってもセパレータとしての形状を維持し、正極物質と負極物質が直接反応する危険な事態を防止する機能を有することが要求されている。特に、近年需要が増加している大容量のリチウムイオン二次電池では、容量が大きいために内部短絡を起こすとその箇所が発熱し、内部ショートが拡大するので、このような場合に発生しうる事故の危険性を回避し得る高性能なセパレータの出現が望まれている。さらに、現在、広く用いられている延焼によって製造した微多孔性セパレータは、膜形状維持特性が低く、高温でも膜形状維持特性の大きなセパレータが求められていた。

【0003】一方、分離膜の分野でも、ポリオレフィン微多孔膜は、その特性である微細孔構造を活かし、従来からガス分離、液液分離、固液分離などの分離膜として使用されてきたが、近年の分離操作で重要視されるようになってきた耐溶剤性、耐薬品性等の要求される用途においては、特に被分離対象の流体が高温であっても、分離機能を維持したまま十分な耐性を維持し得るように、分離膜としてのポリオレフィン微多孔膜の性能を改良すべく要請が高まっていた。

【0004】こうした従来のポリオレフィン微多孔膜のもつ問題を解消するために、これまで種々の試みがなされ、その1つとして、ポリオレフィン微多孔膜を基材としてその上にポリオレフィンよりも融点の高い耐熱性樹脂層を積層して複合膜にする検討もなされているが、いずれも強度や耐久性など機能面で十分に目的を達成したものとはいえなかった。

【0005】例えば、特開平5-62662号では、電池用セパレータとして、ポリオレフィンからなる多孔質膜に、耐熱性の高いポリイミド樹脂を複合化したネット、シートを用いることにより、微少短絡による発熱のためポリオレフィンが溶融した場合でも、ポリイミド樹脂は溶融せずに残り、正極と負極を接触させず二次的な大面積での短絡を防止し、短絡にともなう電池の急激な

温度上昇を防ぐ手段が提案されているが、構成材料であるポリオレフィン多孔質膜、ポリイミド樹脂については平均孔径など詳細が開示されていないので、このような製品を市場へ安定的に供給するのは困難であった。また、特開平11-144697号にも、ポリオレフィン多孔質体としてポリエチレン微多孔膜を、ポリイミド多孔質体の不織布ではさみ、サンドイッチ構造にしたセパレータを用いた非水電解質電池が提案されている。このようにすれば、微多孔膜のシャットダウン機能を改善でき、シャットダウンの際に完全溶解や溶融亀裂を防止しうるが、ポリイミド多孔質体を如何にして製造するかは明らかにしていない。

【0006】こうした状況下、近年では、ポリオレフィン微多孔膜の多孔電池用セパレータとしての性能や分離膜としての性能を拡充、向上させるために、ポリオレフィン微多孔膜の上に耐熱性高分子からなる多孔質被覆層を形成した複合膜およびその製造方法の開発が切望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前述した従来技術の問題に鑑み、リチウム電池のような化学電池の分野では、被覆層自身が熱溶解しにくく高品質のセパレータとして使用でき、さらに、分離膜の分野でも、高温の薬液と長時間接触しても低下しにくい濾過フィルターとして使用することのできる複合膜、その製造方法及びそれを用いた電池用セパレータ又はフィルターを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に耐熱性高分子物質の多孔質体からなる被覆層を形成してなる複合膜において、微多孔膜上に耐熱性高分子溶液、又はその前駆体を塗布後、相分離し多孔化することで、多孔質体の平均孔径を特定の範囲に調整したところ、従来にない高品質な電池用セパレータ、分離膜として利用できる複合膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の第1の発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面に耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体(B)の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜(A)の最大孔径よりも大きいことを特徴とする複合膜が提供される。

【0010】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、耐熱性高分子が、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、及びポリフェニレンスルフィドからなる群から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする複合膜が提供される。

【0011】さらに、本発明の第3の発明によれば、第

1の発明又は第2の発明において、膜厚がポリオレフィン微多孔膜(A)の1.01倍〜10倍で、かつ透気度がポリオレフィン微多孔膜(A)の1.01倍〜10倍であることを特徴とする複合膜が提供される。

【0012】一方、本発明の第4の発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子溶液又はその前駆体溶液を塗布する工程と、該塗布面を該高分子又はその前駆体の溶剤に接触させることにより相分離させる工程と、該相分離させた面を加熱、乾燥することにより、耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法が提供される。

【0013】また、本発明の第5の発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子又はその前駆体、及びそれらの良溶剤と貧溶剤の混合物に溶解した溶液を塗布する工程と、該塗布面から良溶剤を選択的に蒸発除去させることにより相分離させる工程と、該相分離した面に残留する貧溶剤を除去することにより、耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法が提供される。

【0014】さらに、本発明の第6の発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面の面に耐熱性高分子溶液、又はその前駆体溶液を塗布する工程と、該塗布面を冷却することにより相分離させる工程と、該相分離させた面を加熱、乾燥させることにより耐熱性高分子の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法が提供される。

【0015】一方、本発明の第7の発明によれば、第1〜3の発明のいずれかに記載の複合膜を用いてなる電池用セパレータが提供される。

【0016】さらに、本発明の第8の発明によれば、第1〜3の発明のいずれかに記載の複合膜を用いてなるガス分離、液液分離、又は固液分離用のフィルターが提供される。

【0017】本発明は、上述したように複合膜等に関するものであるが、その好ましい態様としては、以下に示すものも包含される。

(1) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィンが、重量平均分子量 $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であることを特徴とする複合膜。

(2) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が5〜300であることを特徴とする前記複合膜。

(3) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンであることを特徴とする前記複合膜。

(4) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィンが、重量平均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物である前記複合膜。

(5) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられる重量平均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンからなる組成物であることを特徴とする前記複合膜。

(6) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられる重量平均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリオレフィンとからなり、一方、該シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量1000~4000の低分子量ポリエチレン又はシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする前記複合膜。

(7) ポリオレフィン微多孔膜(A)の透気度が200秒/100cc以下であることを特徴とする前記複合膜。

(8) ポリオレフィン微多孔膜(A)の引張強度が、80MPa以上で、突刺強度が3000mN/25 μ m以上であることを特徴とする前記複合膜。

(9) 多孔質体(B)を構成する耐熱性高分子物質が、ポリイミドであることを特徴とする前記複合膜。

(10) 多孔質体(B)を構成する耐熱性高分子物質がポリイミドであって、無水ピロメリット酸(PMD A)、ペンゾフェンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、スルホニル・ノルボルナンジカルボン酸二無水物(SNDC)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、トリカルボキシシクロペンチル二無水物(TCDA)の1種以上から選ばれた酸若しくは酸無水物と、ジアミノジフェニルエーテル(DADE)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルチオエーテル(DDS)、ビスアミノフェノキシシロパン(BAPP)、ジアミノジプロピルテトラメチルジシロキサン(DMS)の1種以上から選ばれたジアミノ化合物と、ジメチルアセトアミド溶剤から得られたポリアミック酸を原料としたポリイミドである前記複合膜。

(11) 多孔質体(B)の最大孔径が0.1 μ m以上であることを特徴とする前記複合膜。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の複合膜およびその製造方法等について詳細に説明する。

【0019】1. ポリオレフィン微多孔膜(A)

本発明の複合膜の基材として用いられるポリオレフィン微多孔膜は、特に限定されるものではなく、公知のものならば、いかなる材質の、いかなる製法によるものであってもよい。ポリオレフィン微多孔膜に使用されるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体または共重合体が挙げられる。その際、これらの単独重合体または共重合体は、単独で使用することができるが、2種以上のものを配合して用いてもよい。

【0020】これらの中では、微多孔の形成性および機械的強度の観点から、高分子量ポリエチレン、特に重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ となるものを含有し、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が5~3000の高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。このようなポリエチレンは、単体または組成物のいずれであってもかまわない。

【0021】ここで、2種以上のポリオレフィンを配合する好ましい態様としては、重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物がある。その際、該組成物中に、さらに、シャットダウン機能を付与することのできる第3のポリオレフィン成分として、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量1000~4000の低分子量ポリエチレン又はシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体の中から選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンを配合してもよい。

【0022】また、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、限定されるものではないが、例えば、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、重量平均分子量/数平均分子量が10未満のポリオレフィン5~50重量%と、溶媒95~50重量%からなる溶液を調製し、該溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、該ゲル状組成物をポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しらか後に残存溶媒を除去することにより製造したポリオレフィン微多孔膜を使用することが好ましい。

【0023】本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜としては、通常、空孔率が30~95%、膜厚25 μ mでの透気度が2000秒/100cc以下、好ましくは800秒/100cc以下、平均貫通孔径が0.005~1 μ m、引張破断強度が80MPa以上、好ましくは100MPa以上、突刺強度が3000mN以上、好ましくは5500mN以上の機械物性を有する微多孔膜が望ましい。

【0024】なお、ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、適宜選択されるが、通常、0.1~50 μ m、好ましくは1~25 μ m程度である。厚さが0.1 μ m未満で

は、膜の機械的強度不足から実用に供することが難しく、 $5.0\mu\text{m}$ を超えると、実効抵抗が大きくなり過ぎて好ましくない。

【0025】2. 多孔質体(B)

本発明の複合膜の被覆層として用いられる、耐熱性高分子物質の多孔質体(B)は、電池やフィルターを使用する一般的な条件において熱的に安定であれば特に限定されるものではない。リチウム電池では約 200°C 以上でセパレータの熱溶融が問題となることが多いので、特に約 $200\sim600^\circ\text{C}$ の範囲で耐熱性のある多孔質体(B)を採用する。

【0026】2-1. 耐熱性高分子

本発明の複合膜の多孔質体を構成する耐熱性高分子としては、特に限定されず、種々の公知の樹脂が挙げられるが、例えば、本発明の複合膜をリチウム電池等の電池用セパレータに利用する場合は、電解液に対して親和性を有すると同時に電解液や電池反応に対しても安定である必要があって、ポリオレフィン微多孔膜の透過抵抗に比べて低い透過抵抗であり、十分な耐熱性をもたせる必要がある。このような要求に応えるものとして、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエーテルスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、及びポリフェニレンスルフィドなどを例示できる。その際、これらは直鎖状ポリマー単独でもよいが、モノマーやオリゴマーやプレポリマーなど前駆体の状態であることが好ましく、これらを加熱などの方法で後重合させて架橋体としてもよい。

【0027】これら耐熱性ポリマーの中では、電池用セパレータや分膜としての性能、機械的強度、成形加工性などの観点から、融点がポリオレフィン以上、例えば約 $200\sim500^\circ\text{C}$ にあるポリイミドが好ましい。特に融点が約 $250\sim450^\circ\text{C}$ にあるポリイミドが最適といえる。被覆層を構成する多孔質体の平均孔径は、通常、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上である。

【0028】2-2. 多孔化方法

ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に、上記耐熱性高分子物質の多孔質体からなる被覆層を形成させる方法としては、分離膜の製法に一般的に用いられる製法である相分離法他に、抽出法、延伸法、荷電粒子照射法などの利用が考えられるが、その形成過程でポリオレフィン微多孔膜に損傷を与えたり、その形成によりポリオレフィン微多孔膜の特性を害することは好ましくない。そこで、ポリオレフィンの融点を越えるような温度に晒すことなく、化学劣化や放射線劣化を伴わない、ポリオレフィン微多孔膜の機械的特性や物質透過特性を損なわない方法として、例えば、以下の(a)～(c)に示すような高分子物質の相分離による多孔化方法が選択的に利用できる。すなわち、

【0029】(a) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面へ良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、

良溶剤に接触させることにより相分離した後、乾燥することにより多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

(b) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に良溶剤と貧溶剤の混合溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、良溶剤を選択的に蒸発散させることにより相分離した後、残留する溶剤を除去することにより、多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

(c) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面へ良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、冷却することにより相分離した後、乾燥することにより多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

【0030】その際、(a)～(c)における高分子物質の塗布は、通常、慣用の流延または塗布方法、例えば、ロールコート、エナイフコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、コンマコート、グラビアコート、シルクスクリーンコート、ダイコート、マイクログラビアコート法などにより行われる。

【0031】本発明において好ましい耐熱性高分子であるポリイミドを製造するには、カルボン酸成分とジアミン成分とをモノマーとして用いこれらを重合反応させる。

【0032】カルボン酸成分は、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、これらの無水物から適宜選択される。このような成分としては無水ピロメリット酸(PMDA)、ベンゾフェンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、スルホニル・ノルボルナンジカルボン酸二無水物(SNDC)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、トリカルボキシシクロペンチル二無水物(TCDA)が挙げられる。カルボン酸は、無水酢酸で再結晶化し脱水閉環により酸無水物とするのが望ましい。スルホニル・ノルボルナンジカルボン酸二無水物(SNDC)の場合は、 80°C 付近で無水酢酸と反応後、濾別し無水酢酸を除去することで精製して用いるとよい。

【0033】ジアミン成分としては、芳香族環やシロキサン結合を有するジアミン化合物が使用できる。このような化合物として、ジアミノジフェニルエーテル(DADE)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルチオエーテル(DDS)、ビスアミノフェニルフェノキシプロパン(BAPP)、ジアミノジプロピルテトラメチルジシロキサン(DMS)などを挙げることができる。

【0034】上記塗布液の溶剤は、次に示すように、耐熱性高分子の性状に応じ、どの相分離による多孔化方法を採用するかにより適宜選択される。

【0035】例えば、耐熱性高分子がポリイミドである

場合、良溶剤としては、シクロヘキサノン、アブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素等が挙げられ、特に好ましいのは、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンである。純度が低い場合は、使用する前に減圧蒸留などにより精製しておくことが望ましい。また、水分が存在する場合は、加熱・脱水したモレキュラーシーブで処理することで、これを除去しておくことが好ましい。一方、貧溶剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ベンゼン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、水、等が挙げられ、好ましいのはアルコール類である。

【0036】また、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィドの場合、良溶剤としては、前記のシクロヘキサノン、アブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン等が挙げられ、一方、貧溶剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類等が挙げられる。

【0037】次に耐熱性高分子のポリイミドを例にとって、塗布層を相分離することによる多孔化方法の概要を説明する。前記のとおり、塗布後の塗膜は、(a)貧溶剤を用いる方法、(b)良溶剤を蒸発飛散させる方法、

(c)冷却させる方法のいずれかによって溶液からポリマーを相分離させる。

【0038】カルボン酸(その無水物)成分、ジアミン成分からなるモノマーは、それぞれ等量を取り、室温付近で溶解させ約25～35重量%の原料溶液を構成する。これを数分～数時間かけて重合すれば、本発明の塗布層として好適なポリアミック酸が形成される。これはポリイミドの前駆体であるが、塗布前に重合反応させないように不活性ガス雰囲気下で保存する必要がある。ポリアミック酸には、熱可塑性ポリイミドとして総称される市販品があり、溶液タイプ、フィルムタイプ、パウダータイプなどが知られている。本発明に使用しうるポリアミック酸は、実用上、微多孔膜に塗布しうる溶液タイプが好ましく、このようなものに焼付けワニスがある。溶液タイプ以外のものは良溶剤への再溶解が必要となる。

【0039】なお、塗布液中の高分子物質の含有量は、塗布方法および形成すべき薄膜の厚みによって適宜調整されるが、通常、約1～20重量%である。ポリアミック酸の場合は約5～15重量%に希釈すると塗布しやすいようである。ポリオレフィン微多孔膜をガラス板、ステンレスメッシュ板などの平滑な板に貼り付け、この上に耐熱性高分子又は前駆体の溶液を約50～100μm

程度の厚さに塗布すればよい。

【0040】相分離するために行われる第一の方法は、(a)貧溶剤を用いる方法であるが、これは貧溶剤として例えば大量のメタノールなどをを用い、これを塗膜と接触させる方法である。第二の方法は、(b)良溶剤を蒸発飛散させる方法であり、塗膜から良溶剤が蒸発飛散するように、塗膜表面へ不活性ガスを流通したり、加熱、減圧する手段が採用できる。第三の方法は、(c)冷却させる方法であって、塗膜を冷却することにより、ポリマーの溶解度を低下させて微多孔膜上に沈積させる方法である。

【0041】相分離した塗膜は引き続いて、重合反応させポリイミド化するとともに、多孔化工程を完了させる。この工程は、ポリオレフィンの融点以下、例えば60～100℃において、1分～数時間加熱処理し、乾燥させる工程である。テトラカルボン酸成分が芳香族環をもつポリアミック酸の中には重合しにくいものがあるが、このようなものは、比較的高温、長時間の加熱を必要とする。テトラカルボン酸成分がフェニルテトラカルボン酸二無水物であれば、60～90℃の範囲で良く、熱処理時間は10分以内で済むために好適である。カルボン酸成分が芳香族環をもたないポリアミック酸であれば、無水酢酸、ヒジジンを触媒としてモノマー成分に対して5～7倍モノ加え、塗布後、窒素雰囲気下、100～150℃にて数時間加熱することで効率的に重合できることが多い。

【0042】ポリイミド以外の耐熱性高分子についても、2種の原料モノマーを含む溶液を調製し、これをポリオレフィン微多孔膜上に塗布して、上記と同様な工程を踏むことによって相分離せられ、微多孔膜上に容易に多孔化することができる。

【0043】このようにしてポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に形成される、多孔質体からなる被覆層の厚みは、ポリオレフィン微多孔膜の孔径や空孔率によっても異なるが、通常、0.001～50μmである。被覆層の厚みが0.001μmよりも少ないと、欠陥の発生を避けることが困難となり、一方、50μmを超えると、物質透過抵抗が無視できなくなるので望ましくない。

【0044】本発明の複合膜の最も特徴とするところは、多孔質体(B)の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜(A)の最大孔径よりも大きくなければならないという点にある。本発明では、この要件は技術的に重要な意義をもち、この要件を満たすと、物質透過抵抗の大きな増大をきたすことなく複合膜に所望の機能を賦与することが可能となるのに対し、この要件を満たさなければ、物質透過抵抗が大きくなり目的を達成することができない。また、このような複合膜を得るには、微多孔膜へ耐熱性高分子溶液、又は前駆体溶液を塗布後、相分離させることで多孔化する方法を採用することが必須と言え

る。

【0045】3. 複合膜

以上のようにして得られた複合膜は、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面に耐熱性高分子物質の多孔質体(B)からなる被覆層を具備することにより、ポリオレフィン微多孔膜自体の特性を維持したまま、その問題点は是正されるため、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、リチウム2次電池、リチウムポリマー2次電池などのような2次電池の分野では、高温で膜形状維持特性が大きいことから、非常に高品質のセパレータとして使用できるばかりでなく、さらには、分離膜の分野でも、薬液に長時間接触させても性能が低下しにくい濾過フィルターとしても有効に使用することができる。

【0046】なお、本発明の複合膜の膜厚は、使用用途、対象等によって幾分異なるが、通常は、基材として用いられるポリオレフィン微多孔膜の1.01~10倍、好ましくは、1.05~5倍であり、一方、その透気度も、ポリオレフィン微多孔膜の1.01~10倍、特に1.05~5倍であることが望ましい。

【0047】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例における測定は下記方法に依った。

【0048】[1. 多孔体の平均孔径] 試験片となる被覆層の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍の倍率で観察し、無作為に10箇所の空隙の間隔を測定し、それらの平均値を求めた後、その数値を平均孔径とした。

【0049】[2. 透気度] JIS P8117に準拠して測定した(単位: $\text{sec}/100\text{cc}$)。また、

[3. 破膜温度] は、四方を金枠に固定した状態で最高200℃までの温度に設定したエアオープンに10分間入れた後、取り出し、破膜の有無を目視で確認する方法で、破膜が確認された最低温度とした。

【0050】参考例1

実施例、比較例で用いる塗布溶液を次の方法で製造した。カルボン酸無水モノマー成分として、BPDA(ピフエニルテトラカルボン酸二無水物)、又はTCDA(トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物)のいずれかを選んで、これをジアミンモノマー成分であるDAZE(ジアミノジフェニルエーテル)の等量と組合せ、全量に対して約30%のジメチルアセトアミドを加え、ポリアミック酸を重合した。得られたポリアミック酸溶液を約10%まで希釈し、濾過した。テトラカルボン酸成分が芳香族を有するBPDA(ピフエニルテトラ

カルボン酸二無水物)はイミド化反応で不溶化するもので、得られたポリアミック酸溶液はそのまま塗布液として使用することになる。テトラカルボン酸成分が芳香族を有さないTCDA(トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物)は、約10%のジメチルアセトアミド溶液を調製し、これに無水酢酸とピリジンを添加、反応させてポリイミドを得てこれを塗布溶液とした。

【0051】実施例1

ポリエチレン微多孔膜(東燃化学(株)社製、膜厚23.5 μm 、最大孔径0.03 μm 、透気度878 $\text{sec}/100\text{cc}$ 、破膜温度165℃)を平滑なステンレスメッシュ板(50メッシュ)に貼り付け、室温にてコントロールコーターを用いて、BPDA-DMDAポリアミック酸のジメチルアセトアミド(DMAC)溶液を75 μm の厚さに塗布した後、室温にてメタノールに浸漬して相分離し、次いで室温にて風乾してから、80℃のエアオープンで乾燥した。得られた複合膜上に形成された塗布層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、平均0.50 μm の空隙からなる疎な多孔性構造であることが確認できた。さらに、得られた複合膜の膜厚、および複合膜の透気度を測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0052】実施例2

実施例1のBPDA-DMDAポリアミック酸溶液を、TCDA-DMDAポリイミド溶液に代えた以外は、前記と同様な条件で、ポリエチレン微多孔膜に塗布し複合膜を得た。この塗布層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、平均0.20 μm の空隙からなる疎な多孔性構造であることが確認できた。さらに、得られた複合膜の膜厚、および複合膜の透気度を測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0053】比較例1

ポリエチレン微多孔膜(東燃化学(株)社製、膜厚23.5 μm 、最大孔径0.03 μm 、透気率38%、透気度878 $\text{sec}/100\text{cc}$)をガラス板に貼り付け、室温にてコントロールコーターを用いて、BPDA-DADEアミック酸のジメチルアセトアミド(DMAC)溶液を75 μm の厚さに塗布した後、室温にて風乾してから、室温にて真空乾燥し、80℃のエアオープンで乾燥した。得られた複合膜上に形成された被覆層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、多孔性構造は確認されなかった。また、得られた複合膜の膜厚は31.5 μm であったが、透気度は測定不能であり、有効な透過性は認められなかった。

【0054】

【表1】

	塗布溶液	塗布厚 μm	溶剤	被覆層の 孔径 μm	膜厚 μm	透気度 秒/百cc	破膜温度
実施例 1	BPDA-DADE*9 7ミツク酸	75	DMAc/ MeOH	0.50	39.8	1058	200℃以上
実施例 2	TCDA-DADE*9 イミド*	75	DMAc	0.20	41.2	1258	200℃以上
比較例 1	BPDA-DADE*9 7ミツク酸	75	DMAc	有効径な し	31.5	測定不能	200℃以上

【0055】上記表1に示すように、実施例1、2で得られた本発明の複合膜では、塗布層の平均孔径がポリエチレン微多孔膜の最大孔径よりも大きく、破膜温度が200℃以上と高い。その結果、透気度がポリエチレン微多孔膜の透気度の約1～2倍に抑えられているのに対し、比較例では、塗布層に実質的に孔が観察されず、透過性が妨げられている。このことから、本発明の複合膜によれば、透過性を大きく妨げることなく、十分な耐熱性を賦与できることが容易に判る。

【0058】

*【発明の効果】本発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に耐熱性高分子の多孔質体からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体の平均孔径をポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きくするように調整した。このため、リチウム電池のような化学電池の分野では、高温でも膜形状維持特性が大きい高品質セパレータとして使用でき、さらに分離膜の分野でも、高温の薬液と長時間接触しても性能が低下しにくい濾過フィルターとして使用することのできる複合膜が

*20 得られ、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 01 D 71/66		B 01 D 71/66	
71/68		71/68	
B 32 B 5/32		B 32 B 5/32	
31/00		31/00	
H 01 M 2/16		H 01 M 2/16	P
// H 01 M 10/40		10/40	Z

(72)発明者 滝田 耕太郎

神奈川県横浜市磯子区岡村4-17-21

(72)発明者 山田 一博

神奈川県横浜北区下田町5-8-424

(72)発明者 野方 鉄郎

神奈川県川崎市川崎区本町1-13-11 ダイバレス801

F ターム (参考) 4D006 GA01 GA41 GA44 MA03 MA09
MA21 MA31 MB11 MB15 MB18
MC22X MC23 MC45 MC47
MC54X MC58X MC61 MC62
MC63 MC88 NA05 NA10 NA34
NA40 NA46 NA62 NA64 PA05
PB13 PC80
4F100 AK01B AK01C AK03A AK04
AK46B AK46C AK49B AK49C
AK55B AK55C AK56B AK56C
AK57B AK57C BA02 BA03
BA10B BA10C DC11A DC11B
DC11C EH462 EJ422 EJ862
GB41 JD02 JJ03B JJ03C
YY00
SH021 BB01 BB12 BB13 CC04 EE02
EE04 HH03 HH09
SH029 AJ11 AJ12 CJ02 CJ22 DJ04
DJ13 EJ12 HJ04 HJ06